

**JP 5346965A2 – Abstract**

**PURPOSE:** To utilize spread sheet type data in a relational database, etc., as a database on a different kind of computer.

**CONSTITUTION:** Data in the data base 1 to be used are rewritten into a delimiter form input file 2. An item file 3 wherein the structure of the database 1 is described is generated and a database 7 is so structured as to have the same items with the item file 3. The input file 2 and item file 3 are read in, and conversion is performed so that the data can be read directly in a host computer 6 on the basis of the items, thereby generating an output file 6. The output file 5 is transferred to the host computer 6, which loads the file in the database 7.

公開特許公報

昭53—46965

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 07 D 209/02 //  
A 01 N 9/22

識別記号

⑫日本分類  
16 E 33  
30 F 92  
30 F 372.21

庁内整理番号  
7009—44  
6516—49  
7055—49

⑬公開 昭和53年(1978)4月27日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭S-フタルイミドメチル-O, O-ジアルキ  
ルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方  
法

⑮特 願 昭51—121932

⑯出 願 昭51(1976)10月13日

⑰発 明 者 奈部川修吉

成田市加良部4丁目26番25号

同 高田正郎

東京都江戸川区小松川1丁目10  
番地

⑱発 明 者 大坪格

東京都江戸川区小松川1丁目10  
番地

同

橋本道憲

東京都江戸川区小松川3丁目57  
番地

⑲出 願 人 日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目15番1  
号

⑳代 理 人 弁理士 本間良之

明 細 書

1. 発明の名称

S-フタルイミドメチル-O, O-ジアルキ  
ルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式  $(RO)_2P(=O)SR$  [式中Zは酸素原子又は硫  
黄原子, Rは炭数1~3のアルキル基を示す]  
で表わされるO, O-ジアルキルジチオ(又はチオ)

リン酸と、一般式  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(=\text{O})\text{NCH}_2\text{OOCR}$  [式中Rは炭  
数1~4のアルキル基を示す]で表わされるN  
-アシルオキシメチルフタルイミドとを有機溶媒  
中で酸触媒の存在下で反応させることを特徴とす

る一般式  $(RO)_2P(=O)SR$  [式中Z及びR  
は上記と同じ意義を示す]で表わされるS-フタル  
イミドメチル-O, O-ジアルキルジチオ(又は

チオ)ホスフェートの製造方法。

(2) 有機溶媒がハロゲン化脂肪族炭化水素、芳香  
族炭化水素、ハロゲン化芳香族炭化水素、酢酸又  
は酢酸エステル、ジオキサン等の一種又は二種以  
上である特許請求の範囲第1項記載のS-フタル  
イミドメチル-O, O-ジアルキルジチオ(又はチオ)  
ホスフェートの製造方法。

(3) 酸触媒の存在と共にアルコール又は低級脂肪  
族カルボン酸の存在下に反応させる特徴とする特  
許請求の範囲第1項記載のS-フタルイミドメチ  
ル-O, O-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフ  
エートの製造方法。

(4) 酸触媒が硫酸、リン酸、硝酸、塩化亜鉛等の  
ルイス酸の一種又は二種以上である特許請求の範  
囲第1項又は第3項記載のS-フタルイミドメチ  
ル-O, O-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフ  
エートの製造方法。

(5) N-アシルオキシメチルフタルイミド1モル  
に対して0.1~2.0倍モルの酸触媒を使用する特  
徴とする特許請求の範囲第1項又は第3項記載の

8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法。

(6) N-アシルオキシメチルフタルイミド1モルに対して1~3倍モルのアルコール又は低級脂肪族カルボン酸を使用する特許請求の範囲第3項記載の8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法。

(7) N-アシルオキシメチルフタルイミド1モルに対して1~1.2倍モルの0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)リン酸を使用する特許請求の範囲第1項記載の8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法。

(8) 反応温度0~80℃、反応時間0.5~4時間の範囲で反応させる特許請求の範囲第1項記載の8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法。

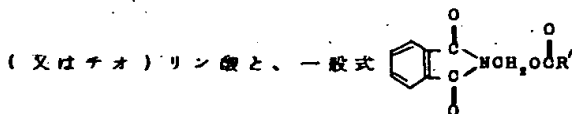
### 3. 発明の詳細な説明

本発明は殺虫剤として有用な8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキル(又はチオ)ホスフェ

が収率が70~75重量%程度と低く延いては最終目的物の収率低下につながる。更にこの方法においては中間体洗浄、製品洗浄により多量の廃水が出る欠点がある。

本発明者等は上記に鑑み、N-ハロゲン化メチルフタルイミドを経由せずに8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートを製造する方法につき種々研究した結果本発明を完成したものである。

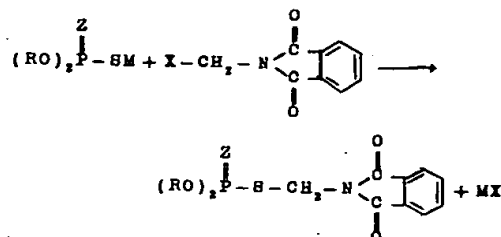
即ち本発明は一般式  $(RO)_2\overset{\overset{Z}{\parallel}}{P}-SH$  [式中Zは酸素原子又は硫黄原子、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す] で表わされる0,0-ジアルキルジチオ



[式中R'は炭素数1~4のアルキル基を示す] で表わされるN-アシルオキシメチルフタルイミドとを有機溶媒中で酸触媒の存在下で反応させることを特徴とする一般式

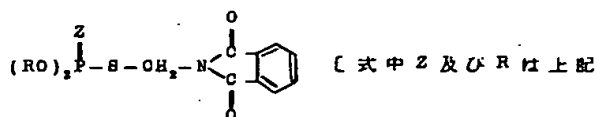
ートの製造方法に關するものである。その目的とするところは高純度の目的物を高収率でしかも工業的に得るところにある。

従来8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートは米国特許第2,767,194号明細書にも見られるように次式に従つて製造されている。



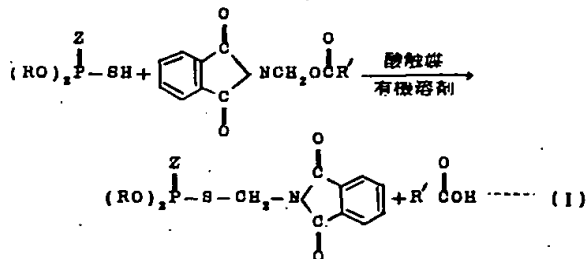
[式中Rは炭素数1~4のアルキル基、Zは酸素原子又は硫黄原子、Mはアルカリ金属又はNH<sub>4</sub>、Xは塩素原子又は臭素原子を示す]

しかしながら、この方法においては中間原料のN-ハロゲン化メチルフタルイミドは水溶液中でフタルイミドとペラホルムアルデヒド及び大過剰の塩酸又はオキシ塩化リンより製造するのである



と同じ意味を示す] で表わされる8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法である。

本発明を式で表わせれば次の如くなる。



[式中の定義は前記と同じである]

ここで原料の一つであるN-アシルオキシメチルフタルイミドはN-ヒドロキシメチルフタルイミドに対して大過剰の低級無水カルボン酸を反応させるか、N-ヒドロキシメチルフタルイミドに対して脱塩触媒の存在下にハロゲン化アシルを反応させていずれも真収率が98重量%以上とほぼ

定量的に得られるものである。この反応自体は新規なものではないが、従来方法の原料であるN-ハロゲン化メチルフタルイミドのフタルイミドからの収率が70~75重量%程度と低いことを考慮すると本発明の方法は最終的にフタルイミドからの目的物の収率を飛躍的に向上するのである。

他方の原料である、0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)リン酸は公知の方法例えばジチオリン酸については五硫化燐とアルコールから容易に製造できるものであり、その例としては0,0-ジメチルチオリン酸、0,0-ジメチルジチオリン酸、0,0-ジエチルチオリン酸、0,0-ジエチルジチオリン酸、0,0-ジノルマルプロピルチオリン酸、0,0-ジノルマルプロピルジチオリン酸、0,0-ジイソプロピルチオリン酸、0,0-ジイソプロピルジチオリン酸、0,0-ジノルマルブチルチオリン酸、0,0-ジノルマルブチルジチオリン酸、0,0-ジイソブチルチオリン酸、0,0-ジイソブチルジチオリン酸等を挙げることができる。

本発明に用いる有機溶媒としては原料及び目的

製品に対して不活性な通常の有機溶媒であればいずれも使用できる。例えば1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、メチルクロロホルム、四塩化炭素、1,1,2-トリクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、モノクロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素、酢酸又は酢酸メチル、酢酸エチル等の酢酸エステル、ジオキサン等を挙げることができるが特にハロゲン化脂肪族炭化水素が好適である。本発明においては(1)式からも明らかなように低級カルボン酸が副生するのでこれを促進するために酸触媒が不可欠である。かかる酸触媒としては硫酸、リン酸、塩酸、塩化亜鉛等のルイス酸の一種又は二種以上を用い就中硫酸が好適である。酸触媒の添加量についてはその種類により一様ではないが、N-アシルオキシメチルフタルイミド1モルに対して0.1~2.0倍モル好ましくは0.5倍モル前後を必要とする。0.1倍モル未満では脱低級カルボン酸が充分行われず目的物の収率低下につながり、あまり多量の使用は不経済である。

かりか、原料の分解に寄与したり、目的物の純度減少を惹起し好ましくない。

ここで興味あることとしては酸触媒単独でも充分(1)式は達成されるのであるが、この場合メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等の低級アルコール又は酢酸、プロピオン酸、酪酸等の低級脂肪族カルボン酸を併存させるとより高純度の目的物が得られることである。その機構の詳細については明らかでないが酸触媒を稀釈することによる原料の分解反応の抑制によつて高純度の目的物が高収率で得られるものと考えられる。この場合の添加量については酸触媒との組合せ、アルコール又はカルボン酸の種類にもよるがN-アシルオキシメチルフタルイミド1モルに対して1~3倍モル必要である。その理由はあまり少量では酸触媒との併用効果がなく、逆に3倍モルより大量ではその益の割に純度向上の効果が期待できないからである。

本発明は以上の原料、有機溶媒、酸触媒等を用いて達成されるのであるが、その反応に際しては、

N-アシルオキシメチルフタルイミド1モルに対し理論量ないしはやや過剰具体的には1~1.2倍モルの0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)リン酸を使用し、特に原料、目的物の熱分解を防止するために0~80℃好ましくは0~40℃で0.5~4時間も反応を行えば充分である。この低温で反応が進行するということも本発明の大きな利点の一つであり、従来の反応が高温加熱を必要としそのために原料並びに製品の熱分解は避けられなかつたのであるが、本発明では低温で反応を行うためかかる熱分解は少いのである。

反応終了後は、常法により、水層と油層を分離し、油層を中性となるまで洗浄し、溶媒を回収し、目的物を得る。

かくして本発明によれば、比較的低温で反応を行うため加熱がほとんど必要なく、原料、製品の熱分解あるいは副反応を防ぐことができ純度90重量%以上のものがN-アシルオキシメチルフタルイミド基準で収率95重量%以上で得られる。また原料であるN-アシルオキシメチルフタルイ

ミドも有機溶媒中で定量的に得られるため、そのまま本発明に使用できる原料の洗浄が必要でないの  
で廃水量を少なくすることが可能となつた。

以下本発明を実施例にて具体的に説明する。

#### 実施例 1

N-(アセトキシメチル)-フタルイミド 438  
g と 0,0-ジメチルジチオリン酸 380 g とを  
1,2-ジクロロエタン 20 ml に混合し、濃硫酸  
19.6 g を徐々に滴下し、60℃で150分反応  
させた。


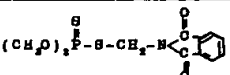
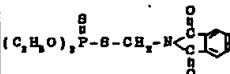
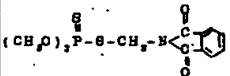
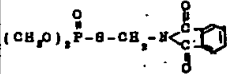
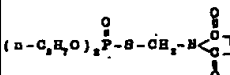
反応終了後は水層を分離し、油層を2重量%水  
酸化ナトリウム水溶液 20 ml で洗浄後、ほぼ中性  
となるまで水洗し、1,2-ジクロロエタンを減圧  
回収し、白色乃至薄赤色の目的物 8-フタルイミ  
ドメチル-0,0-ジメチルジチオホスフェート  
830 g を得た。これは N-(アセトキシメチル)-  
フタルイミドからの収率が 92.4 重量%に相当  
し、ガスクロマトグラフィー-内部標準法の分析に  
よる純度は 92.0 重量%であつた。

#### 実施例 2 ~ 14

N-アシルオキシメチルフタルイミド、0,0-  
ジアルキルジチオ(又はチオ)リン酸、有機溶媒、  
濃硫酸、アルコール又は低級脂肪族カルボン酸、  
反応温度、時間等を種々変えて実施例 1 と同様  
にしてそれぞれの 8-フタルイミドメチル-0,0-  
ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートを製  
造した。

結果は第 1 表の通りであつた。

第 1 表

実験 条件 及び 結果	実 験 条 件												結 果				
		有機溶媒		(RO) <sub>2</sub> P-SH		濃硫酸		ROH 又は ROOOH		反応		目的物		収率	純度		
	R'	量 (g)	種類	量 (g)	R	Z	量 (g)	種類	量 (g)	種類	量 (g)	温度 (℃)	時間 (分)	構造式	量 (g)	重量%	純度%
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	466	1,2-ジクロロエタン	20	CH <sub>3</sub>	S	348	濃硫酸	102	-	-	15 40	120		61	96	97
3	OH	438	1,2-ジクロロエタン	20	CH <sub>3</sub>	S	348	塩化亜鉛	27	-	-	45	240	-	58	91	90
4	CH <sub>3</sub>	438	1,2-ジクロロエタン	20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	410	濃硫酸	106	-	-	15 40	120		70	100	92
5	CH <sub>3</sub>	438	1,2-ジクロロエタン	20	CH <sub>3</sub>	S	348	濃硫酸	106	酢酸	06	15 37	120		64	100	94
6	CH <sub>3</sub>	438	1,2-ジクロロエタン	20	CH <sub>3</sub>	O	313	濃硫酸	106	-	-	40	180		57	95	90
7	OH	438	クロロホルム	20	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	396	濃硫酸	102	酢酸 TAC-A	06	40	180		67	95	94

8	CH <sub>3</sub>	438	四塩化炭素	30	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8	471	炭酸塩	196	エチル TAC-ル	09	60	120	$(1-C_2H_5O)_2P-S-CH_2-N \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$	7.2	96	93
9	CH <sub>3</sub>	438	TAC-ル	20	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	8	581	塩化亜鉛	27	-	-	80	60	$(n-C_4H_9O)_2P-S-CH_2-N \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$	7.5	93	92
10	CH <sub>3</sub>	438	メチル クロロ ホルム	30	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	497	炭酸塩	102	酢酸	24	30	180	$(1-C_2H_5O)_2P-S-CH_2-N \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$	7.5	97	95
11	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	494	ベンゼン	20	OH	8	348	塩化亜鉛	27	-	-	60	180	$(CH_3O)_2P-S-CH_2-N \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$	6.1	96	95
12	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	494	シクロ ヘキサン	20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8	446	塩化亜鉛	27	-	-	70	120	$(C_2H_5O)_2P-S-CH_2-N \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$	6.3	92	91
13	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	522	酢酸 エチル	20	OH	0	412	炭酸塩	196	プロピオン 酸	206	40	120	$(CH_3O)_2P-S-CH_2-N \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$	5.9	98	97
14	1-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	522	ジオキ サン	30	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8	446	炭酸塩	102	酢酸	176	40	180	$(C_2H_5O)_2P-S-CH_2-N \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$	6.8	98	96

## 手続補正書(自発)

昭和51年11月15日

特許庁長官 片山石郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和51年特許第121932号

## 2. 発明の名称

B-フタルイミドメチル-0,0-ジアル  
キルジチオ(又はチオ)ホスフェートの  
製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都江東区亀戸9丁目15番1号

名称 日本化学工業株式会社

代表者 副 代表 藤 野 一

## 4. 代理人

住所 東京都千代田区一番町15番地6

コープ野村一番町 309

〒102 電話(264) 0308 番

氏名(5864) 井野士 本 岡 良 之

## 5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の

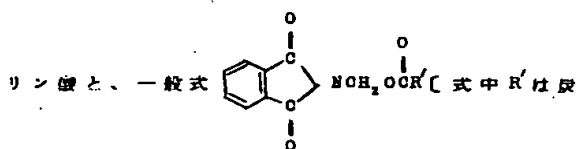
詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

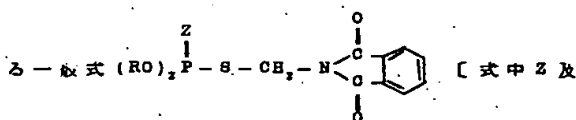
- (1) 特許請求の範囲の記載を別紙の通り補正する。
- (2) 明細書第8頁第13行の「リンは・塩素・」とあるを削除する。
- (3) 同第13頁第1表の実験条件の項中「RCH又はRCOOH」とあるを「ROH又はRCOOH」と補正する。

(別紙)

『  
(1) 一般式  $(RO)_2\overset{\overset{Z}{|}}{P}-SH$  [式中 Z は酸素原子又は硫黄原子, R は炭素数 1~3 のアルキル基を示す]で表わされる 0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)



素数 1~4 のアルキル基を示す]で表わされる N-アシルオキシメチルフタルイミドとを有機溶媒中で触媒の存在下で反応させることを特徴とする



び R は上記と同じ意義を示す]で表わされる 8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法。

(2) 有機溶媒がハロゲン化脂肪族炭化水素、芳香

(6) N-アシルオキシメチルフタルイミド 1 モルに対して 1~3 倍モルのアルコール又は低級脂肪族カルボン酸を使用する特許請求の範囲第 3 項記載の 8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法。

(7) N-アシルオキシメチルフタルイミド 1 モルに対して 1~1.2 倍モルの 0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)リン酸を使用する特許請求の範囲第 1 項記載の 8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法。

(8) 反応温度 0~80℃、反応時間 0.5~4 時間の範囲で反応させる特許請求の範囲第 1 項記載の 8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法。』

特開昭53-46965 (6)

族炭化水素、ハロゲン化芳香族炭化水素、酢酸又は酢酸エステル、ジオキサン等の一種又は二種以上である特許請求の範囲第 1 項記載の 8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法。

(3) 触媒の存在と共にアルコール又は低級脂肪族カルボン酸の存在下に反応させる特許請求の範囲第 1 項記載の 8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法。

(4) 触媒が触媒、塩化亜鉛等のルイス酸の一種又は 2 種以上である特許請求の範囲第 1 項又は第 3 項記載の 8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法。

(5) N-アシルオキシメチルフタルイミド 1 モルに対して 0.1~2.0 倍モルの触媒を使用する特許請求の範囲第 1 項又は第 3 項記載の 8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法。